

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/00670 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 9/6574,
9/144, 9/143, 9/142, 9/145

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06968

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Juni 2001 (20.06.2001)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÖTTGER, Dirk
[DE/DE]; Westerholter Weg 67, 45657 Recklinghausen
(DE). KADYROV, Renat [RU/DE]; St. Georgstrasse
40, 18055 Rostock (DE). BÖRNER, Armin [DE/DE];
Im Winkel 40, 18059 Rostock (DE). SELENT, Detlef
[DE/DE]; Andernacher Strasse 2, 10318 Berlin (DE).
HESS, Dieter [DE/DE]; Paul-Schneider-Strasse 16,
45770 Marl (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

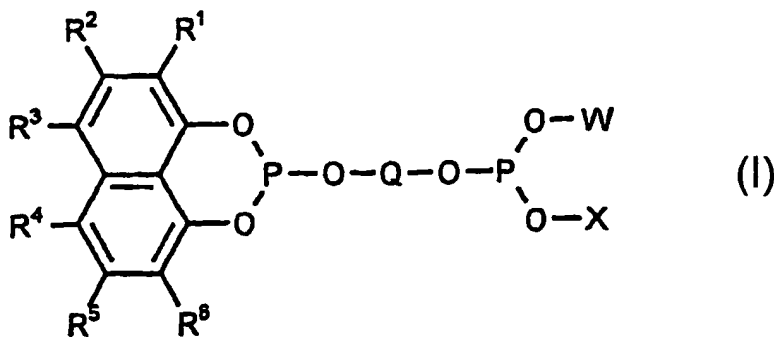
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 31 493.7 28. Juni 2000 (28.06.2000) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: BISPHOSPHITE COMPOUNDS, THE METAL COMPLEXES THEREOF AND THE USE OF SAID COMPOUNDS
AND COMPLEXES IN OLEFIN HYDROFORMYLATION

(54) Bezeichnung: BISPHOSPHITVERBINDUNGEN, DEREN METALLKOMPLEXE UND VERWENDUNG DER VERBIN-
DUNGEN UND KOMPLEXE IN DER OLEFINHYDROFORMYLIERUNG



(57) Abstract: The invention relates to the bisphosphites of the general formula(I), wherein R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ represent H, an aliphatic, alicyclic, aliphatic-alicyclic, heterocyclic, aliphatic-heterocyclic, aromatic, aliphatic-aromatic hydrocarbon group with 1 to 50 carbon atoms, F, Cl, Br, I, -OR⁷, -COR⁷, -CO₂R⁷, -CO₂M, -SR⁷, -SO₂R⁷, -SOR⁷, -SO₃R⁷, -SO₃M, -SO₂NR⁷R⁸, NR⁷R⁸, N=CR⁷R⁸, NH₂, wherein R¹ to R⁶ are the same or different and can be covalently linked with

each other, R⁷, R⁸ represent H, a substituted or unsubstituted, aliphatic or aromatic hydrocarbon group with 1 to 25 carbon atoms, which are the same or different, M represents an alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, phosphonium ion; Q represents a bivalent, aliphatic, alicyclic, aliphatic-alicyclic, heterocyclic, aliphatic-heterocyclic, aromatic, aliphatic-aromatic hydrocarbon group with 1 to 50 carbon atoms, W, X represent aliphatic, alicyclic, aliphatic-alicyclic, heterocyclic, aliphatic-heterocyclic, aromatic, aliphatic-aromatic hydrocarbon groups with 1 to 50 carbon atoms, which are the same or different or which are covalently linked with each other. The invention further relates to the metal complexes of said bisphosphites and to the use thereof in hydroformylation reactions.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Bisphosphite der allgemeinen Formel (I) mit R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ = H, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, -OR⁷, -COR⁷, -CO₂R⁷, -CO₂M, -SR⁷, -SO₂R⁷, -SOR⁷, -SO₃R⁷, -SO₃M, -SO₂NR⁷R⁸, NR⁷R⁸, N=CR⁷R⁸, NH₂, wobei R¹ bis R⁶ eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können, R⁷, R⁸ = H, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung, M = Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion; Q = zweiwertiger, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, W, X = aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/00670 A1



(74) **Gemeinsamer Vertreter:** OXENO OLEFINCHEMIE GMBH; Intellectual Property Management, Patente - Marken, Bau 1042/PB 15, 45764 Marl (DE).

TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasser-stoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sein können. Weiterhin betrifft die Erfindung Metallkomplexe dieser Bisphospite und deren Verwendung in Hydroformylierungsreaktionen.

BISPHOSPHITVERBINDUNGEN, DEREN METALLKOMPLEXE UND VERWENDUNG DER VERBINDUNGEN UND KOMPLEXE IN DER OLEFINHYDROFORMYLIERUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft Bisphosphite und deren Metallkomplexe, die
5 Herstellung, sowie die Verwendung der Bisphosphite als Ligand in katalytischen
Reaktionen.

Die Reaktionen zwischen Olefinverbindungen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in
Gegenwart eines Katalysators zu den um ein C-Atom reicheren Aldehyden ist als
10 Hydroformylierung (Oxierung) bekannt. Als Katalysatoren in diesen Reaktionen
werden häufig Verbindungen der Übergangsmetalle der VIII. Gruppe des
Periodensystems der Elemente verwendet, insbesondere Rhodium und
Kobaltverbindungen. Die Hydroformylierung mit Rhodiumverbindungen bietet im
Vergleich zur Katalyse mit Kobalt in der Regel den Vorteil höherer Selektivität und ist
15 damit meistens wirtschaftlicher. Bei der durch Rhodium katalysierten
Hydroformylierung werden zumeist Komplexe eingesetzt, die aus Rhodium und
bevorzugt aus trivalenten Phosphorverbindungen als Liganden bestehen. Bekannte
Liganden sind beispielsweise Verbindungen aus den Klassen der Phosphine,
Phosphite und Phosphonite. Eine gute Übersicht über den Stand der
20 Hydroformylierung von Olefinen findet sich in B. CORNILS, W. A. HERRMANN,
„Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds“, Vol. 1&2, VCH,
Weinheim, New York, 1996.

25 Jedes Katalysatorsystem (Kobalt oder Rhodium) hat seine spezifischen Vorzüge. Je
nach Einsatzstoff und Zielprodukt kommen daher unterschiedliche
Katalysatorsysteme zum Einsatz, wie folgende Beispiele zeigen. Arbeitet man mit
Rhodium und Triphenylphosphin, lassen sich α -Olefine bei niedrigeren Drücken
hydroformylieren. Als Phosphor-haltiger Ligand wird in der Regel Triphenylphosphin
30 im Überschuss verwendet, wobei ein hohes Ligand/Rhodium-Verhältnis erforderlich
ist, um die Selektivität der Reaktion zum kommerziell erwünschten n-Aldehydprodukt
zu erhöhen.

Die Patente US 4 694 109 und US 4 879 416 beschreiben Bisphosphinliganden und ihren Einsatz in der Hydroformylierung von Olefinen bei niedrigen Synthesegasdrücken. Besonders bei der Hydroformylierung von Propen werden mit Liganden dieses Typs hohe Aktivitäten und hohe n/i-Selektivitäten erreicht. In WO 95/30680 werden zweizählige Phosphinliganden und ihr Einsatz in der Katalyse, unter anderem auch in Hydroformylierungsreaktionen, offen gelegt. Ferrocenverbrückte Bisphosphine werden beispielsweise in den Patentschriften US 4 169 861, US 4 201 714 und US 4 193 943 als Liganden für Hydroformylierungen beschrieben.

10

Der Nachteil von zweizähligen Phosphinliganden ist ein relativ hoher Aufwand, der zu ihrer Darstellung notwendig ist. Daher ist es oftmals nicht rentabel, solche Systeme in technischen Prozessen einzusetzen.

15

Rhodium-Monophosphit-Komplexe sind geeignete Katalysatoren für die Hydroformylierung von verzweigten Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, jedoch ist die Selektivität für endständig oxiierte Verbindungen gering. Aus EP 0 155 508 ist die Verwendung von bisarylensubstituierten Monophosphiten bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von sterisch gehinderten Olefinen, z. B. Isobuten bekannt.

20

Rhodium-Bisphosphit-Komplexe katalysieren die Hydroformylierung von linearen Olefinen mit end- und innenständigen Doppelbindungen, wobei überwiegend endständig hydroformylierte Produkte entstehen, dagegen werden verzweigte Olefine mit innenständigen Doppelbindungen nur im geringen Maße umgesetzt. Diese Phosphite ergeben bei ihrer Koordination an ein Übergangsmetallzentrum Katalysatoren von gesteigerter Aktivität, doch ist das Standzeitverhalten dieser Katalysatorsysteme, unter anderem wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Phosphitliganden, unbefriedigend. Durch den Einsatz von substituierten Bisaryldiolen als Edukte für die Phosphitliganden, wie in EP 0 214 622 oder EP 0 472 071 beschrieben, konnten erhebliche Verbesserungen erreicht werden.

25

30

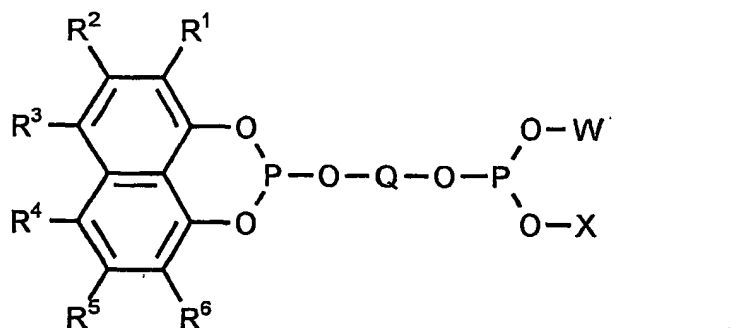
Der Literatur zufolge sind die Rhodiumkomplexe dieser Liganden äußerst aktive Hydroformylierungskatalysatoren für α -Olefine. In den Patenten US 4 668 651, US 4 748 261 und US 4 885 401 werden Polyphosphitliganden beschrieben, mit denen α -Olefine, aber auch 2-Buten mit hoher Selektivität zu den terminal oxidierten

5 Produkten umgesetzt werden können. Zweizählige Liganden dieses Typs wurden auch zur Hydroformylierung von Butadien eingesetzt (US 5 312 996).

Obgleich die genannten Bisphosphite sehr gute Komplexligenanden für Rhodium-Hydroformylierungskatalysatoren sind, ist es wünschenswert, deren Wirksamkeit und

10 Hydrolysebeständigkeit noch weiter zu verbessern.

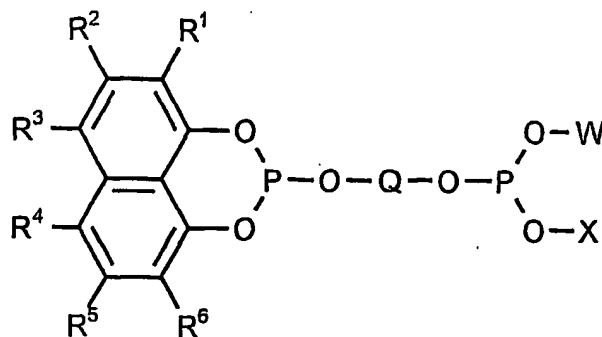
Es wurde gefunden, dass Bisphosphite mit den allgemeinen Struktur I



15

einfach hergestellt werden können und als Liganden bei Metall-katalysierten Reaktionen geeignet sind.

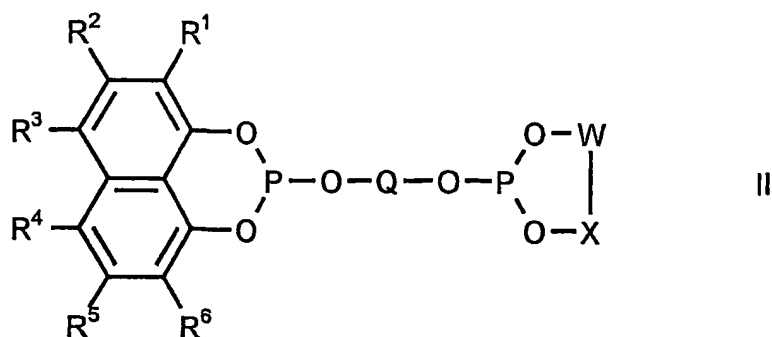
20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Bisphosphite der allgemeinen Formel I



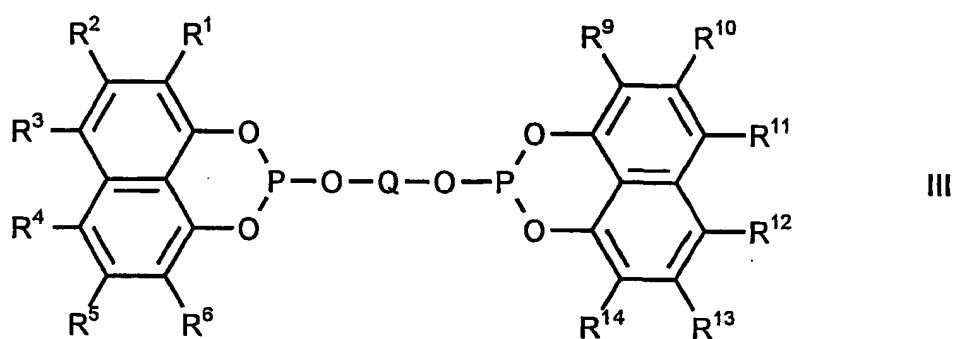
mit

- $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-OR^7$, $-COR^7$, $-CO_2R^7$, $-CO_2M$, $-SR^7$, $-SO_2R^7$, $-SOR^7$, $-SO_3R^7$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^7R^8$, NR^7R^8 , $N=CR^7R^8$, NH_2 , wobei R^1 bis R^6 eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,
- $R^7, R^8 = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung,
- $M =$ Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion
- $Q =$ zweiwertiger aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,
- $W, X =$ aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sein können.

Spezielle Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Bisphosphite betreffen Bisphosphite der Formeln II und III



und



5

wobei W und X aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen bedeuten, X und W gleich oder unterschiedlich oder kovalent mit einander verknüpft sein können

10 und R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und Q die bereits genannten Bedeutungen besitzen.

R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ stehen für H, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, -OR¹⁵, -COR¹⁵, -CO₂R¹⁵, -CO₂M, -SR¹⁵, -SO₂R¹⁵, -SOR¹⁵, -SO₃R¹⁵, -SO₃M, -SO₂NR¹⁵R¹⁶, NR¹⁵R¹⁶, N=CR¹⁵R¹⁶, NH₂, wobei R⁹ bis R¹⁴ eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können.

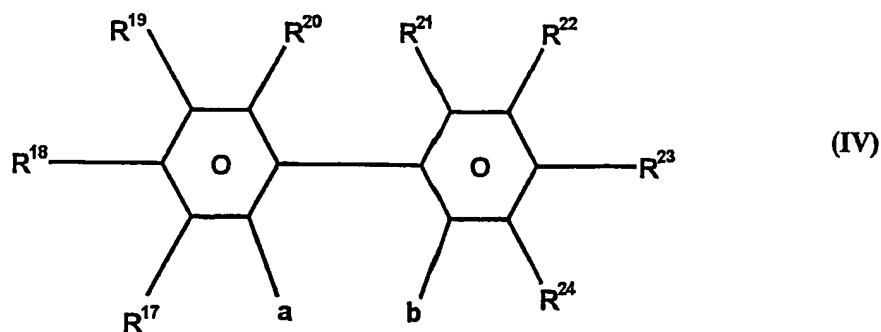
20 M steht für ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, oder Phosphoniumion.

R^{15} und R^{16} können gleich oder unterschiedlich sein und jeweils für H, substituierte oder unsubstituierte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung stehen.

- 5 Beispiele für Q sind bivalente Kohlenwasserstoffreste, die aliphatisch, alicyclisch, aliphatisch-alicyclisch, heterocyclisch, aliphatisch-heterocyclisch, aromatisch oder aliphatisch-aromatisch sein können. Gegebenenfalls vorhandene Ringsysteme können ihrerseits mit den oben genannten Kohlenwasserstoffresten substituiert sein. In offenkettigen Strukturelementen können eine oder mehrere Methylengruppen
- 10 durch Sauerstoff und/oder Schwefel und/oder NR^7 und/oder NH und/oder eine oder mehrere CH-Gruppen durch Stickstoff ersetzt sein.

- Bevorzugt steht Q für bivalente Reste, die aromatische Gruppen enthalten. Q kann beispielsweise ein Phenylenrest, Naphthylrest, ein zweiwertiger Bisarylenrest oder
- 15 ein bivalenter Rest eines Diphenylethers sein. Weiterhin kann Q die allgemeine Struktur -Ar-Z-Ar- haben. Darin bedeutet Ar einen einringigen oder mehrringigen bivalenten aromatischen Rest. Z steht entweder für eine direkte Bindung oder für eine gegebenenfalls substituierte Methylengruppe $-CR^7R^8-$, wobei R^7 und R^8 für Wasserstoff und/oder aliphatische und/oder aromatische Reste mit 1 bis 25
- 20 Kohlenstoffatomen stehen und die darüber hinaus Heteroatome enthalten können. Weiterhin können die Reste R^7 und R^8 zu einem oder mehreren Ringen verknüpft sein, d. h. eine kovalente Bindung aufweisen.

- Von den Bisphosphiten nach den allgemeinen Formeln I, II und III sind diejenigen
- 25 besonders bevorzugt, bei denen der Rest Q für einen Kohlenwasserstoffrest (Bisarylenrest) nach der allgemeinen Formel IV steht



mit

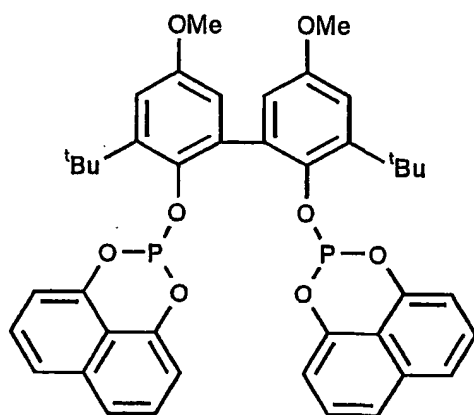
- $R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24} = \text{H, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-}$
 5 $\text{alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer,}$
 $\text{aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl,}$
 $\text{Br, I, -OR}^{25}, \text{-COR}^{25}, \text{-CO}_2\text{R}^{25}, \text{-CO}_2\text{M, -SR}^{25}, \text{-SO}_2\text{R}^{25}, \text{-SOR}^{25}, \text{-SO}_3\text{R}^{25}, \text{-SO}_3\text{M, -}$
 $\text{SO}_2\text{NR}^{25}\text{R}^{26}, \text{NR}^{25}\text{R}^{26}, \text{N=CR}^{25}\text{R}^{26}, \text{NH}_2$, wobei R^{17} bis R^{24} eine gleiche oder
 unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein
 10 können,
 $R^{25}, R^{26} = \text{H, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer}$
 $\text{Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen,}$
 $\text{M = Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion,}$
 wobei die Positionen a und b als Anknüpfungspunkte dieses Substituenten im
 15 Strukturelement O-Q-O in den Verbindungen der Formeln I, II und III stehen.

- Beispiele für W und X sind Kohlenwasserstoffreste, die aliphatisch, alicyclisch,
 aliphatisch-alicyclisch, heterocyclisch, aliphatisch-heterocyclisch, aromatische oder
 aliphatisch-aromatisch sein können. In den Resten vorhandene Ringsysteme können
 20 ihrerseits mit den genannten Kohlenwasserstoffresten substituiert sein. In
 offenkettigen Strukturelementen können eine oder mehrere Methylengruppen durch
 Sauerstoff und/oder Schwefel und/oder NR^7 und/oder NH ersetzt sein und/oder eine
 oder mehrere CH-Gruppen durch Stickstoff ersetzt sein.

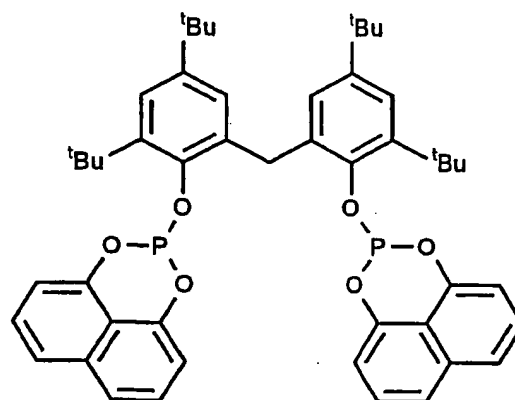
- 25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Bisphosphitmetallkomplexe,
 enthaltend ein Metall der 4., 5., 6., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der

Elemente und ein oder mehrere Bisphosphite der Formeln I, II oder III. Die Substituenten (R^1 - R^{24} , Q, X, W) dieser Bisphosphite besitzen die bereits genannten Bedeutungen.

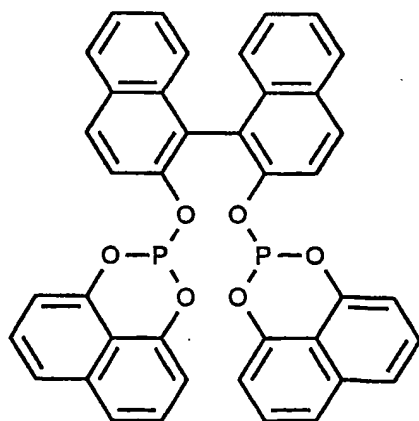
- 5 Im Folgenden werden repräsentative Beispiele von Liganden nach den allgemeinen Formeln I, II, III im Sinne dieser Erfindung dargestellt, ohne den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung zu beschränken.



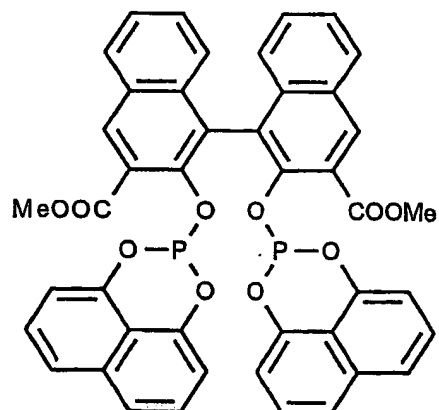
Ia



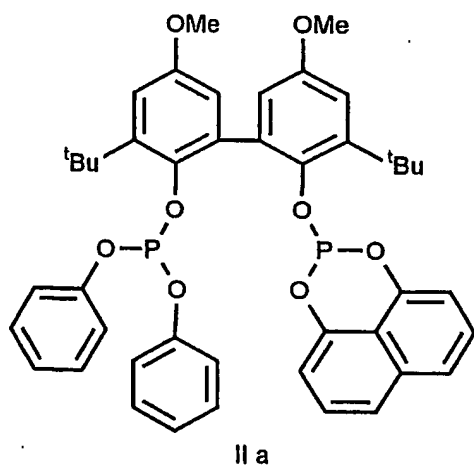
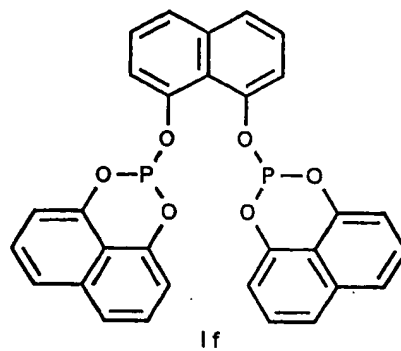
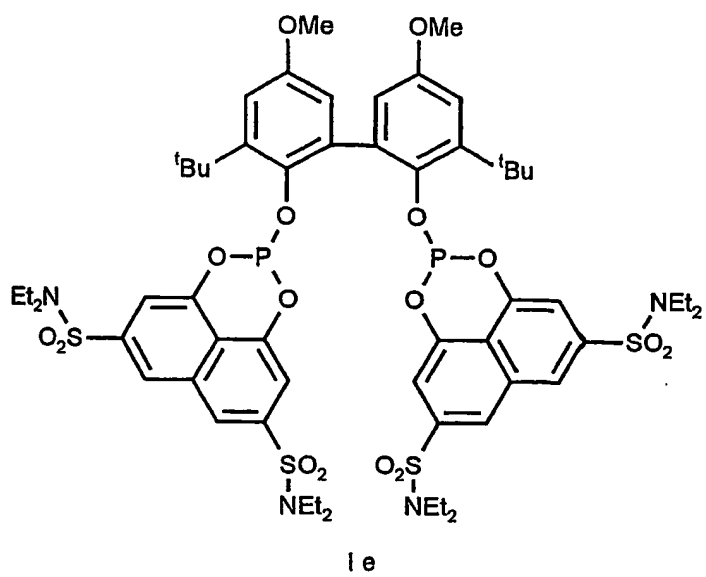
Ib

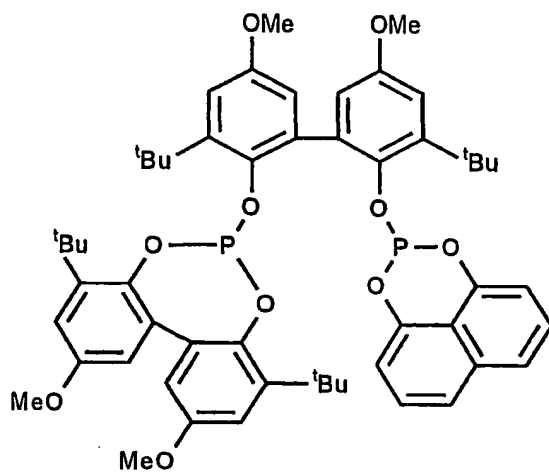


Ic

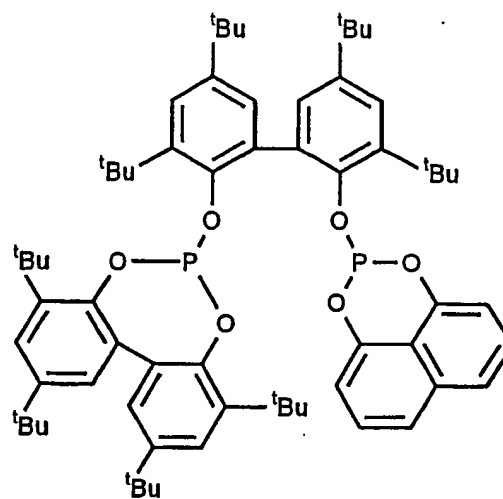


Id

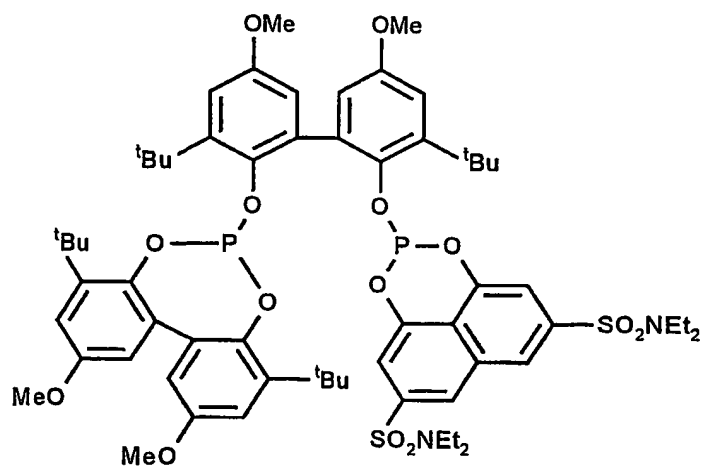




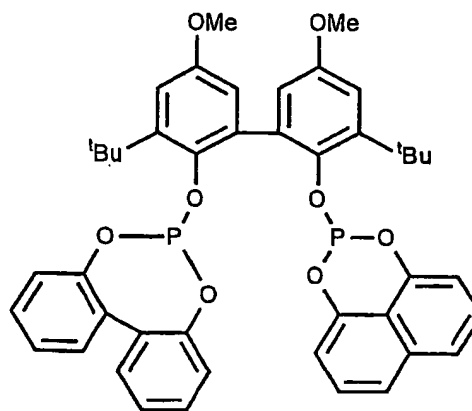
III a



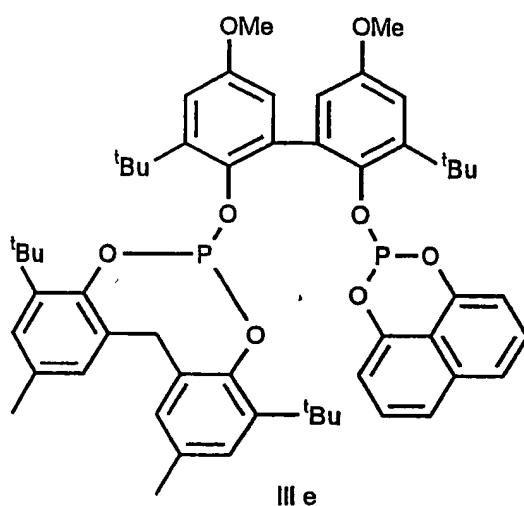
III b



III c



III d



Die erfindungsgemäßen Bisphosphite können durch Reaktionen von Phosphorhalogeniden mit Alkoholen, bei denen Halogenatome gegen

5 Alkoholatgruppen ausgetauscht werden, hergestellt werden:

- a) Ein Phosphortrihalogenid, vorzugsweise Phosphortrichlorid, wird mit einem Diol oder zwei Moläquivalenten Alkohol zu einem Monohalogenphosphit (Zwischenprodukt A) umgesetzt.
- 10 b) Aus dem Zwischenprodukt A wird durch Reaktion mit einem Diol (HO-Q-OH) ein hydroxyl-substituiertes Phosphit erhalten (Zwischenprodukt B).
- c) Ein Phosphortrihalogenid, vorzugsweise Phosphortrichlorid, wird mit ggf. substituierten 1,8-Dihydroxynaphthalin zu einem Monohalogenophosphit umgesetzt (C).
- 15 d) Aus der Reaktion von Zwischenprodukt B mit C wird das gewünschte Bisphosphit erhalten.

Symmetrische Bisphosphite nach der allgemeinen Formel III können noch einfacher durch Reaktion der Komponente C mit einem Diol erhalten werden.

20

Da die eingesetzten Diole und ihre Folgeprodukte häufig fest sind, werden die Umsetzungen im Allgemeinen in Lösungsmitteln durchgeführt. Als Solventien werden nicht protische Lösungsmittel, die weder mit den Diolen noch mit den

Phosphorverbindungen reagieren, verwendet. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Tetrahydrofuran, Diethylether oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol.

- 5 Bei der Umsetzung von Phosphorhalogeniden mit Alkoholen entsteht Halogenwasserstoff, der durch zugegebene Basen gebunden wird. Beispielsweise werden tertiäre Amine, wie Triethylamin, eingesetzt. Es ist auch möglich, die Alkohole vor der Reaktion in Metallalkoholate zu überführen, zum Beispiel durch Reaktion mit Natriumhydrid oder Butyllithium.

10

Neben diesem Syntheseweg sind noch weitere geeignet, um die erfindungsgemäßen Bisphosphitliganden darzustellen. Dazu zählt zum Beispiel der Einsatz Tris(dialkylamino)phosphinen (als Alternative zum Phosphortrichlorid).

15

Der 1,8-Dihydroxynaphthalinbaustein, der in den Synthesen eingesetzt wird, kann ebenfalls über verschiedenste Wege erhalten werden. So ist zum Beispiel das 1,8-Dihydroxynaphthalin selbst aus dem 1,8-Naphthalinsulton durch Umsetzung mit Kaliumhydroxid erhältlich (L. Ann. Chem. 1888, 247, 356). Außerdem bieten sich

- 20 Derivate der Chromotropsäure (4,5-Dihydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure) als Edukte an.

Die erfindungsgemäßen Bisphosphite der Formeln I, II und III sind geeignete Bausteine für die Herstellung von Komplexen mit Metallen der 4., 5., 6., 7. oder 8.

- 25 Nebengruppe des Periodensystems der Elemente. Insbesondere mit Metallen der 8. Nebengruppe können diese Komplexe als Katalysatoren für Carbonylierungsreaktionen oder Hydroformylierungsreaktion verwendet werden, z. B. für die Hydroformylierung von C2-C25-Olefinen. Die Liganden zeichnen sich durch hohe Hydrolysestabilität aus. Besonders bei Einsatz von Rhodium als Katalysatormetall
- 30 ergeben sich hohe katalytische Aktivitäten in Hydroformylierungsreaktionen. Aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes besitzen die erfindungsgemäßen Bisphosphite eine

geringe Flüchtigkeit. Sie können daher einfach von den leichter flüchtigen Reaktionsprodukten abgetrennt werden. Sie sind in den gängigen organischen Solventien ausreichend gut löslich.

- 5 Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendungen der Bisphosphite bzw. der Bisphosphitmetallkomplexe in Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, bevorzugt mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen zu den entsprechenden Aldehyden.

- Zur Herstellung der katalytisch aktiven Metallkomplexe sind bevorzugt eingesetzte
10 Metalle für die erfindungsgemäßen Bisphosphite Rhodium, Kobalt, Platin und Ruthenium. Aus den erfindungsgemäßen Liganden und dem Metall bildet sich unter Reaktionsbedingungen der aktive Katalysator. Die erfindungsgemäßen Liganden können dabei in freier Form in die Reaktionsmischung gegeben werden. Es ist weiterhin möglich, einen Übergangsmetallkomplex, der die o. g. Bisphosphitliganden
15 enthält, als Precursor für den eigentlichen katalytisch aktiven Komplex einzusetzen. Der Hydroformylierungsprozess kann stöchiometrisch oder mit jeder überschüssigen Menge an freien Bisphosphitliganden durchgeführt werden.

- Ferner können auch Mischungen verschiedener Liganden – sowohl der
20 erfindungsgemäßen Bisphosphite als auch anderer geeigneter Phosphorhaltiger Liganden - als freie Ligandkomponente vorhanden sein.

- Als zusätzliche, im Reaktionsgemisch vorhandene Liganden können Phosphine,
Phosphite, Phosponite oder Phosphinite eingesetzt werden.
25

Beispiele für solche Liganden sind:

- Phosphine: Triphenylphosphin, Tris(p-tolyl)phosphin, Tris(m-tolyl)phosphin, Tris(o-
30 tolyl)phosphin, Tris(p-methoxyphenyl)phosphin, Tris(p-dimethylaminophenyl)-
phosphin, Tricyclohexylphosphin, Tricyclopentylphosphin, Triethylphosphin, Tri-(1-
naphthyl)phosphin, Tribenzylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tri-t-butylphosphin.

Phosphite: Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Tri-n-propylphosphit, Tri-i-propylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Tri-i-butylphosphit, Tri-t-butylphosphit, Tris(2-ethylhexyl)phosphit, Triphenylphosphit, Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methoxyphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methylphenyl)phosphit, Tris(p-kresyl)phosphit. Außerdem sind sterisch gehinderte Phosphitliganden, wie sie unter anderem in EP 155 508, US 4 668 651, US 4 748 261, US 4 769 498, US 4 774 361, US 4 835 299, US 4 885 401, US 5 059 710, US 5 113 022, US 5 179 055, US 5 260 491, US 5 264 616, US 5 288 918, US 5 360 938, EP 472 071, EP 518 241 und WO 97/20795 beschrieben werden, geeignete Liganden.

10

Phosphonite: Methyl-diethoxyphosphin, Phenyl-dimethoxyphosphin, Phenyl-diphenoxyphosphin, 6-Phenoxy-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl-, Arylreste oder Halogenatome ersetzt sind und Liganden, die in WO 98 43935, JP 09-268152 und DE 198 10 794 und in den deutschen Patentanmeldungen DE 199 54 721 und DE 199 54 510 beschrieben sind.

Gängige Phosphinitliganden sind unter anderem in US 5 710 344, WO 95 06627, US 5 360 938 oder JP 07082281 beschrieben. Beispiele hierfür sind Diphenyl(phenoxy)phosphin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl-, Arylreste oder Halogenatome ersetzt sind, Diphenyl(methoxy)phosphin, Diphenyl(ethoxy)phosphin usw.

Im Allgemeinen werden 1 bis 500, vorzugsweise 1 bis 200, bevorzugt 3 bis 50 Mol des erfindungsgemäßen Liganden pro Mol Gruppe-VIII-Übergangsmetall eingesetzt. Frischer Ligand kann zu jedem Zeitprodukt der Reaktion zugesetzt werden, um die Konzentration an freiem Liganden konstant zu halten. Die erfindungsgemäßen Übergangsmetall-Bisphosphitkomplex-Katalysatoren können vor ihrem Einsatz synthetisiert werden. In der Regel werden aber die katalytisch aktiven Komplexe aus einem Katalysatorvorläufer und dem erfindungsgemäßen Bisphosphitliganden in situ im Reaktionsmedium gebildet.

Als Katalysatorvorläufer kommen Salze oder Komplexe der Übergangsmetalle zum Einsatz. Beispiele sind Rhodiumcarbonyl, Rhodiumnitrat, Rhodiumchlorid, $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (acac = Acetylacetonat), Rhodiumacetat, Rhodiumoctanoat oder Rhodiumnonanoat.

5

Die Konzentration des Metalls im Reaktionsgemisch liegt im Bereich von 1 ppm bis 1000 ppm, vorzugsweise im Bereich von 5 ppm bis 300 ppm.

Die mit den erfindungsgemäßen Bisphosphiten bzw. den entsprechenden
10 Metallkomplexen durchgeführte Hydroformylierungsreaktion erfolgt nach bekannten Vorschriften, wie z. B. in J. FALBE, „New Syntheses with Carbon Monoxide“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Seite 95 ff., (1980) beschrieben.

Die Reaktionstemperaturen für ein Hydroformylierungsverfahren mit den
15 erfindungsgemäßen Bisphosphiten bzw. Bisphosphitmetallkomplexen als Katalysator liegen zwischen 40 °C und 180 °C, vorzugsweise zwischen 75 °C und 140 °C. Die Drücke, unter denen die Hydroformylierung abläuft, betragen 1-300 bar Synthesegas, vorzugsweise 15-64 bar. Das Molverhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid (H_2/CO) im Synthesegas beträgt 10/1 bis 1/10, bevorzugt 1/1 bis 2/1.

20

Der Katalysator bzw. der Ligand ist homogen im Hydroformylierungsgemisch, bestehend aus Edukt (Olefine) und Produkten (Aldehyden, Alkoholen, im Prozess gebildete Hochsieder), gelöst. Optional kann zusätzlich ein Lösungsmittel verwendet werden.

25

Die Edukte für die Hydroformylierung sind Monoolefine oder Gemische von Monoolefinen mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen mit end- oder innenständiger C-C-Doppelbindung. Sie können geradkettig, verzweigt oder von cyclischer Struktur sein und auch mehrere olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisen. Beispiele sind Propen,
30 1-Buten, c-2-Buten, t-2-Buten, Isobuten, Butadien, Mischungen der C4-Olefine, 1- oder 2-Penten, 2-Methylbuten-1, 2-Methylbuten-2, 3-Methylbuten-1, 1-, 2- oder 3-Hexen, das bei der Dimerisierung von Propen anfallende C6-Olefinmisch

(Dipropen), 1-Hepten, Heptene, 2- oder 3-Methyl-1-hexen, 1-Octen, Octene, 2-Methylheptene, 3-Methylheptene, 5-Methylhepten-2, 6-Methylhepten-2, 2-Ethylhexen-1, das bei der Dimerisierung von Butenen anfallende isomere C8-Olefingemisch (Dibuten), 1-Nonen, Nonene, 2- oder 3-Methyloctene, das bei der Trimerisierung von Propen anfallende C9-Olefingemisch (Tripropen), Decene, 2-Ethyl-1-octen, Dodecene, das bei der Tetramerisierung von Propen oder der Trimerisierung von Butenen anfallende C12-Olefingemisch (Tetrapropen oder Tribututen), Tetradecene, Hexadecene, bei der Tetramerisierung von Butenen anfallende C16-Olefingemisch (Tetrabututen) sowie durch Cooligomerisierung von Olefinen mit unterschiedlicher C-Zahl (bevorzugt 2 bis 4) hergestellte Olefingemische, gegebenenfalls nach destillativer Trennung in Fraktionen mit gleicher oder ähnlicher C-Zahl. Ebenfalls können Olefine oder Olefingemische, die durch Fischer-Tropsch-Synthese erzeugt werden, eingesetzt werden, sowie Olefine, die durch Oligomerisierung von Ethen erhalten werden oder die über Methathesereaktionen oder Telomerisationsreaktion zugänglich sind.

Bevorzugte Edukte sind Propen, 1-Buten, 2-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, Dimere und Trimere des Butens (Dibuten, Di-n-buten, Di-iso-buten, Tribututen) und allgemein α -Olefine.

Die Hydroformierung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beispiele für technische Ausführungen sind Rührkessel, Blasensäulen, Strahldüsenreaktoren, Rohrreaktoren, oder Schlaufenreaktoren, die zum Teil kaskadiert und/oder mit Einbauten versehen sein können.

Die Reaktion kann durchgehend oder in mehreren Stufen erfolgen. Die Trennung der entstandenen Aldehydverbindungen und des Katalysators kann durch eine herkömmliche Methode, wie Fraktionierung, durchgeführt werden. Technisch kann dies beispielsweise über eine Destillation, über einen Fallfilmverdampfer oder einen Dünnschichtverdampfer erfolgen. Die gilt besonders, wenn der Katalysator in einem hochsiedenden Lösungsmittel gelöst von den niedriger siedenden Produkten

abgetrennt wird. Die abgetrennte Katalysatorlösung kann für eine weitere Hydroformylierungen verwendet werden. Bei Einsatz niederer Olefine (z. B. Propen, Buten, Penten) ist auch ein Austrag der Produkte aus dem Reaktor über die Gasphase möglich.

5

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, nicht aber ihren Anwendungsbereich beschränken, der sich aus den Patentansprüchen ergibt.

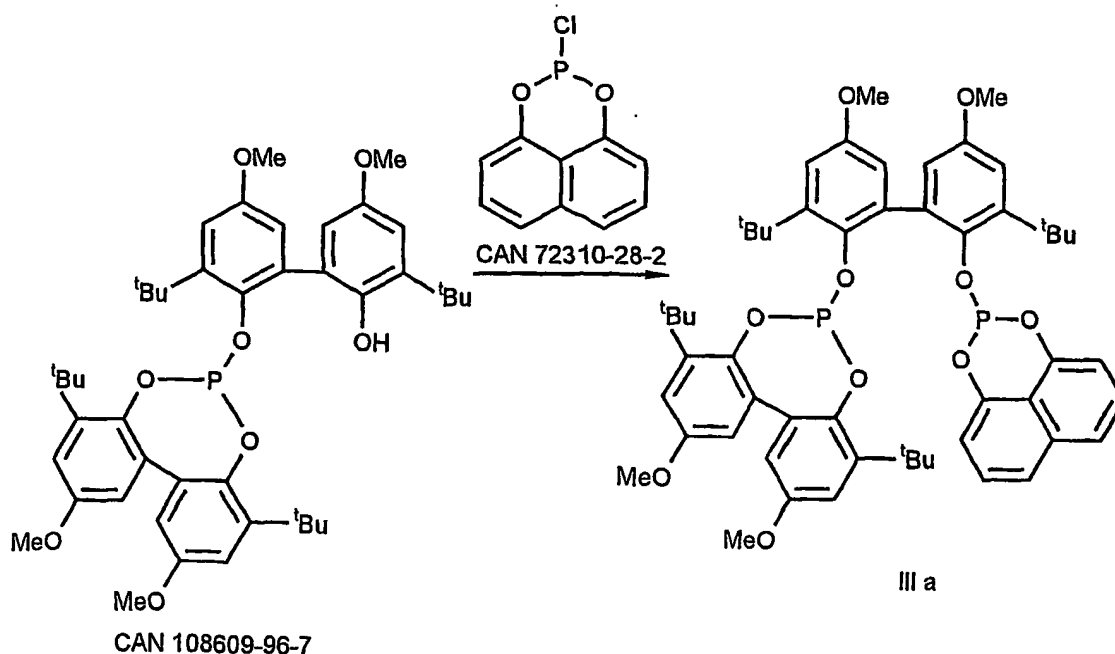
Beispiele

- 10 Alle Präparationen wurden mit Standard-Schlenk-Technik unter Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet.

Beispiel 1

- 15 Synthese des Liganden III a

Das als Vorstufe eingesetzte Hydroxyphosphit (CAN 108609-96-7) wurde nach US 4 885 401 synthetisiert.



25,69 g (34,5 mmol) des Phosphits (CAN 108609-96-7) und 8,1 g Triethylamin werden unter Rühren in 100 ml Toluol gelöst. Diese Lösung tropft man langsam bei – 40 °C in eine Lösung von 8,0 g (35,6 mmol) des Chlorophosphits (CAN 72310-28-2) in 100 ml Toluol. Nach beendeter Zugabe lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt dann die Mischung für 3 Stunden auf 60 °C. Nach dem Abkühlen auf
5 Raumtemperatur wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und verworfen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 200 ml Pentan gerührt. Der hierbei anfallende Feststoff wird isoliert, mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 20,2 g (63 %).

10

^1H NMR (C_7D_8) δ = 7,2-6,2 (14 H, Ar-H), 3,5-3,0 (12 H, OMe), 1,4-0,9 (36 H, ^tBu)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_7D_8) δ = 134, 108 ppm

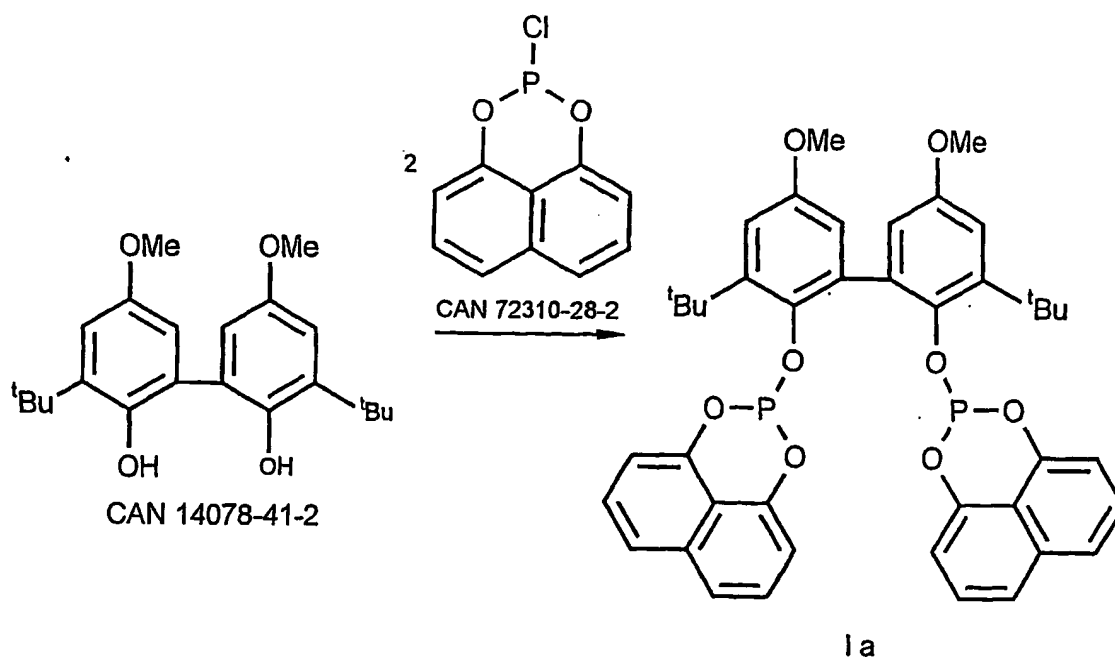
Beispiel 2

15 Synthese des Liganden I a

9,50 g (26,5 mmol) 3,3'-Di-*t*-butyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethoxybiphenyl werden zusammen mit 12,50 g Triethylamin in 110 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man innerhalb von einer Stunde 11,96 g (53,3 mmol) der Chlorophosphitkomponente
20 (CAN 72310-28-2), gelöst in 100 ml Toluol. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung noch 3 Stunden gerührt, das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abfiltriert und die Lösung zur Trockne eingeeengt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril erhält man das Bisphosphit I a (49 % Ausbeute).

25 ^1H NMR (C_7D_8) δ = 7,2-6,4 (16 H, Ar-H), 3,9-3,7 (6 H, OMe), 1,15 (18 H, ^tBu)

^{31}P NMR (C_7D_8) δ = 105,9 ppm



5

Beispiel 3

Hydroformylierung von 1-Octen

10

Die Versuche wurden in einem 300 ml Laborautoklaven (Fa. Berghof) durchgeführt, ausgestattet mit Innenthermometer und einer Kapillare zur Entnahme von Proben während der Reaktion. Olefin und ein Teil des Lösungsmittels werden im Autoklav vorgelegt, der Katalysator, bestehend aus Rh-Precursor und Ligand, gelöst im Rest des Lösungsmittels, wird zum Start der Reaktion aus einer Druckbürette zugegeben. Als Rh-Precursor wird in allen Autoklavenversuchen Rhodiumnonanoat eingesetzt.

In einem Autoklav dieses Typs wurden 60 g 1-Octen in 100 g Toluol hydroformyliert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

20

| Beispiel Nr. | B3-1 | B3-2 | B3-3 | B3-4 |
|------------------------|------|------|------|------|
| Ligand No. | 3.a | 3.a | 3.a | 3.a |
| Temperatur [°C] | 100 | 100 | 100 | 100 |
| L/Rh [mol/mol] | 5 | 4 | 5 | 8 |
| Synthesegasdruck [bar] | 20 | 20 | 50 | 20 |
| Konzentration Rh [ppm] | 41 | 41 | 43 | 44 |
| Umsatz Olefin | 91.5 | 92.3 | 94.7 | 93.2 |
| Analyse Aldehyde | | | | |
| Nonanal | 81.9 | 85.1 | 81.5 | 84.4 |
| 2-Methyloctanal | 15.8 | 13.5 | 17.2 | 13.8 |
| 3-Ethylheptanal | 2.0 | 1.3 | 1.3 | 1.5 |
| 4-Propylhexanal | 0.3 | 0.1 | 0.0 | 0.3 |

Beispiel 4

Hydroformylierung einer Mischung von Octenen

- 5 In dem in Beispiel 3 beschriebenen Autoklav wurden 60 g einer Mischung aus Octenen (1-Octen 3,1 %, 2-Octen 49,0 %, 3-Octen 33,0 %, 4-Octen 14,9 %), gelöst in 100 g Toluol, hydroformyliert. Die Reaktion wurde über Probenahmen verfolgt, die Ergebnisse nach 8 Stunden Reaktionszeit sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

10

| Beispiel Nr. | B4-1 | B4-2 |
|------------------------|-------|------|
| Ligand No. | 3.a | 3.a |
| Temperatur [°C] | 130 | 130 |
| L/Rh [mol/mol] | 5 | 5 |
| Synthesegasdruck [bar] | 20 | 50 |
| Konzentration Rh [ppm] | 100 | 100 |
| Umsatz Olefin | 97.1% | 98.0 |
| Analyse Aldehyde | | |
| Nonanal | 57.6 | 36.8 |

| Beispiel Nr. | B4-1 | B4-2 |
|-----------------|------|------|
| 2-Methyloctanal | 27.3 | 36.2 |
| 3-Ethylheptana | 8.0 | 13.6 |
| 4-Propylhexanal | 7.1 | 13.4 |

Beispiel 5

Hydroformylierung von Propen

In dem in Beispiel 3 beschriebenen Autoklav wurden 30 g Propen, gelöst in 150 g Toluol, hydroformyliert. Die Reaktion wurde über Probenahmen verfolgt, die Ergebnisse nach 5 Stunden Reaktionszeit sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

| | |
|------------------------|------|
| Beispiel Nr. | B5-1 |
| Ligand No. | 3.a |
| Temperatur [°C] | 80 |
| L/Rh [mol/mol] | 2.5 |
| Synthesegasdruck [bar] | 20 |
| Konzentration Rh [ppm] | 41 |
| Umsatz Olefin | 98% |
| Analyse Aldehyde | |
| Butanal | 70.5 |
| 2-Metylpropanal | 29.5 |

10 Beispiel 6

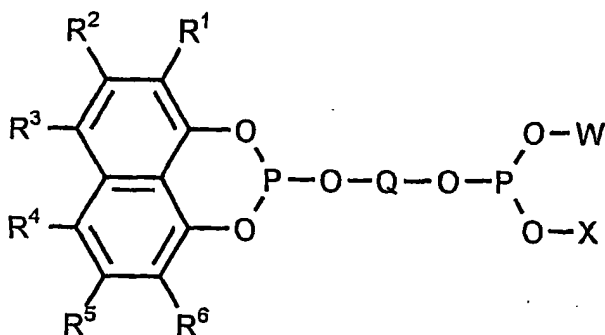
Hydroformylierung von Buten

In dem in Beispiel 3 beschriebenen Autoklav wurden 10 g Buten, gelöst in 100 g Toluol, hydroformyliert. Die Reaktion wurde über Probenahmen verfolgt, die Ergebnisse nach 5 Stunden Reaktionszeit sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

| Beispiel Nr. | B6-1 | B6-2 | B6-3 |
|------------------------|---------|----------|----------|
| Ligand No. | 3.a | 3.a | 3.b |
| Olefin | 1-Buten | t2-Buten | c2-Buten |
| Temperatur [°C] | 80 | 80 | 80 |
| L/Rh [mol/mol] | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| Synthesegasdruck [bar] | 20 | 20 | 20 |
| Konzentration Rh [ppm] | 60 | 60 | 60 |
| Umsatz Olefin | 95.3% | 44.4% | 68.0% |
| Analyse Aldehyde | | | |
| Pentanal | 83.8 | 24.6 | 25.8 |
| 2-Metylbutanal | 16.2 | 75.4 | 74.2 |

Patentansprüche:

1. Bisphosphit der Formel I



mit

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, -OR⁷, -COR⁷, -CO₂R⁷, -CO₂M, -SR⁷, -SO₂R⁷, -SOR⁷, -SO₃R⁷, -SO₃M, -SO₂NR⁷R⁸, NR⁷R⁸, N=CR⁷R⁸, NH₂, wobei R¹ bis R⁶ eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,

R⁷, R⁸ = H, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung,

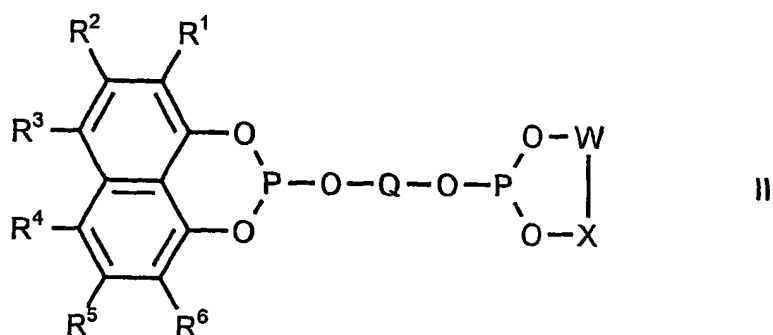
M = Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion

Q = zweiwertiger aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,

W, X = aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sein können.

2. Bisphosphit gemäß Anspruch 1,

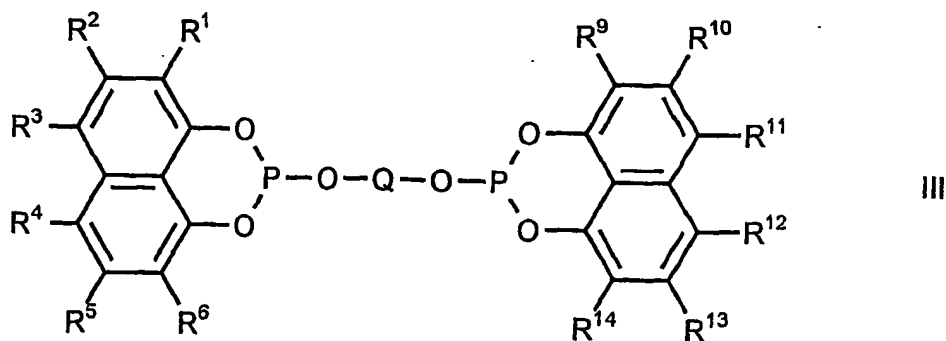
dadurch gekennzeichnet,
 dass W und X aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische,
 aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aliphatisch-aromatische
 Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, mit einer kovalenten
 Verknüpfung gemäß Formel II



sind und R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und Q die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen
 besitzen.

3. Bisphosphit gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,
 dass W und X aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50
 Kohlenstoffatomen mit kovalenten Verknüpfungen gemäß Formel III



sind,

mit R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ = H, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-
 alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer,

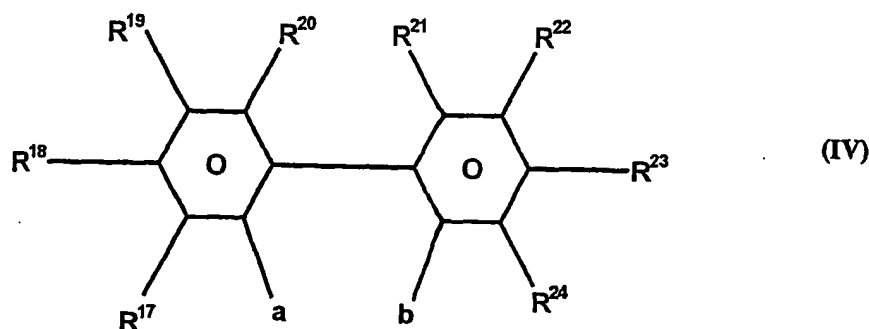
aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-OR^{15}$, $-COR^{15}$, $-CO_2R^{15}$, $-CO_2M$, $-SR^{15}$, $-SO_2R^{15}$, $-SOR^{15}$, $-SO_3R^{15}$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^{15}R^{16}$, $NR^{15}R^{16}$, $N=CR^{15}R^{16}$, NH_2 , wobei R^9 bis R^{14} eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,

R^{15} , $R^{16} = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung,

$M =$ Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion und

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und Q die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen besitzen.

4. Bisphosphit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Q ein Kohlenwasserstoffrest gemäß Formel IV



mit

R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , $R^{24} = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-OR^{25}$, $-COR^{25}$, $-CO_2R^{25}$, $-CO_2M$, $-SR^{25}$, $-SO_2R^{25}$, $-SOR^{25}$, $-SO_3R^{25}$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^{25}R^{26}$, $NR^{25}R^{26}$, $N=CR^{25}R^{26}$, NH_2 , wobei R^1 bis R^6 eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,

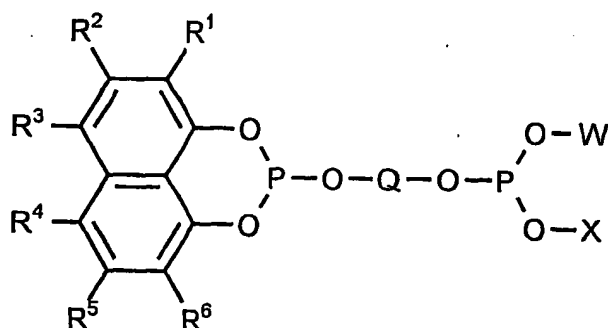
$R^{25}, R^{26} = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen,

$M = \text{Alkalimetall-}, \text{Erdalkalimetall-}, \text{Ammonium-}, \text{Phosphoniumion}$

wobei die Positionen a und b als Anknüpfungspunkte dienen.

5

5. Bisphosphitmetallkomplex, enthaltend ein Metall der 4., 5., 6., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und ein oder mehrere Bisphosphite der Formel I



10

mit

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, -OR⁷, -COR⁷, -CO₂R⁷, -CO₂M, -SR⁷, -SO₂R⁷, -SOR⁷, -SO₃R⁷, -SO₃M, -SO₂NR⁷R⁸, NR⁷R⁸, N=CR⁷R⁸, NH₂, wobei R¹ bis R⁶ eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,

$R^7, R^8 = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung,

$M = \text{Alkalimetall-}, \text{Erdalkalimetall-}, \text{Ammonium-}, \text{Phosphoniumion}$

$Q = \text{zweiwertiger aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,}$

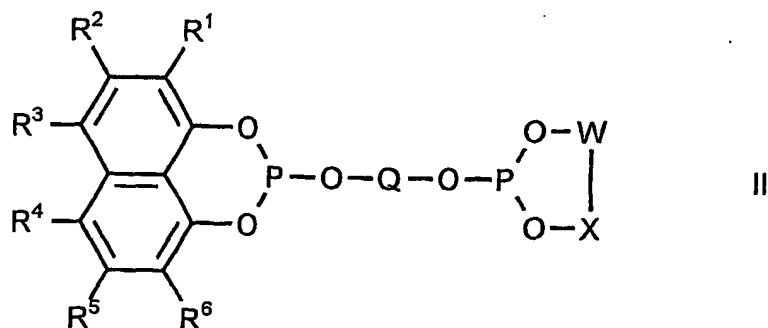
25

W, X = aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sein können.

5

6. Bisphosphitmetallkomplex nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass W und X aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, mit einer kovalenten Verknüpfung gemäß Formel II

10

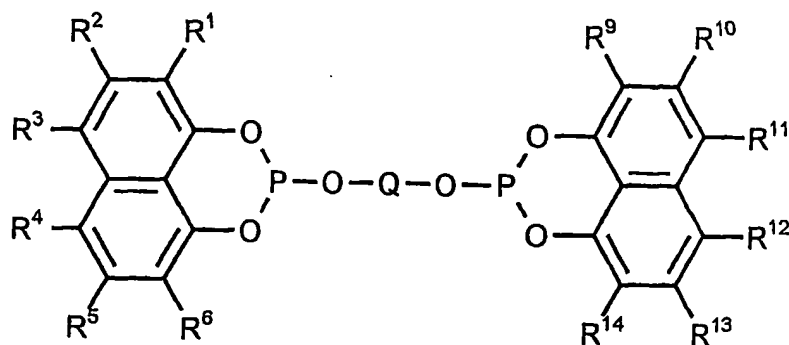


sind und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und Q die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen besitzen.

15

7. Bisphosphitmetallkomplex nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass W und X aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen mit kovalenten Verknüpfungen gemäß Formel III

20



III

sind,

mit $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14} = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-
 5 alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-OR^{15}$, $-COR^{15}$, $-CO_2R^{15}$, $-CO_2M$, $-SR^{15}$, $-SO_2R^{15}$, $-SOR^{15}$, $-SO_3R^{15}$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^{15}R^{16}$, $NR^{15}R^{16}$, $N=CR^{15}R^{16}$, NH_2 , wobei R^9 bis R^{14} eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft
 10 sein können,

$R^{15}, R^{16} = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung,

$M = \text{Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion und}$

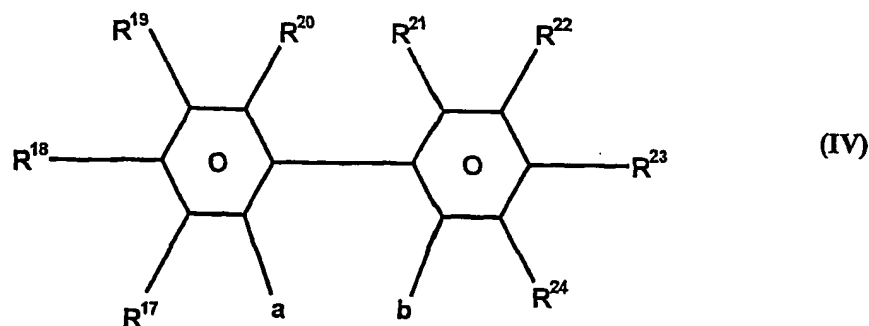
15 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ und Q die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen besitzen.

8. Bisphosphitmetallkomplex nach einem der Ansprüche 5 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Q ein Kohlenwasserstoffrest gemäß Formel IV

20



mit

$R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24} = \text{H, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-}$
 5 $\text{alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer,}$
 $\text{aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,}$
 $\text{F, Cl, Br, I, -OR}^{25}, \text{-COR}^{25}, \text{-CO}_2\text{R}^{25}, \text{-CO}_2\text{M, -SR}^{25}, \text{-SO}_2\text{R}^{25}, \text{-SOR}^{25}, \text{-SO}_3\text{R}^{25},$
 $\text{-SO}_3\text{M, -SO}_2\text{NR}^{25}\text{R}^{26}, \text{NR}^{25}\text{R}^{26}, \text{N=CR}^{25}\text{R}^{26}, \text{NH}_2,$ wobei R^{17} bis R^{24} eine gleiche
 10 oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft
 sein können,

$R^{25}, R^{26} = \text{H, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer}$
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen,

$\text{M} = \text{Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion}$

wobei die Positionen a und b als Anknüpfungspunkte dienen.

15

9. Bisphosphitmetallkomplex nach einem der Ansprüche 5 bis 8,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass als Metall Rhodium, Platin, Kobalt oder Ruthenium eingesetzt wird.

20 10. Verwendung der Bisphosphite gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 in einem
 Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen.

11. Verwendung der Bisphosphitmetallkomplexe gemäß einem der Ansprüche 5 bis 9
 in einem Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen.

25

12. Verwendung der Bisphosphite gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 in einem

Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen unter Anwesenheit von weiteren phosphorhaltigen Liganden.

13. Verwendung der Bisphosphitmetallkomplexe gemäß einem der Ansprüche 5 bis 9
5 in einem Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen unter Anwesenheit von weiteren phosphorhaltigen Liganden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/IEP 01/06968

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F9/6574 C07F9/144 C07F9/143 C07F9/142 C07F9/145

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|----------------------------|
| X | <p>KADYROV R ET AL: "New carbohydrate bisphosphites as chiral ligands" TETRAHEDRON: ASYMMETRY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 9, no. 2, 30 January 1998 (1998-01-30), pages 329-340, XP004131180 ISSN: 0957-4166 Compound 2c; Paragraphs 2.7.3 & 2.8</p> <p style="text-align: center;">-/-</p> | <p>1-3, 5-7, 9-11</p> |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2001

Date of mailing of the international search report

14/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elliott, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Initial Application No

PCI/EP 01/06968

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | KONIG T ET AL: "SYNTHESEN UND NMR-SPEKTREN PHOSPHORORGANISCHER ANTIOXIDANTIEN UND VERWANDTER VERBINDUNGEN" JOURNAL FUER PRAKTISCHE CHEMIE, CHEMIKER ZEITUNG, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 334, no. 4, 1992, pages 333-349, XP000647405 ISSN: 1436-9966 page 336, Table 1; page 344, Table 2; page 346, Table 3 | 1-13 |
| A | RUEGER C ET AL: "KINETIK UND MECHANISMUS DER CUMYLHYDROPEROXIDZERSETZUNG DURCH CYCLISCHE PHOSPHITE" JOURNAL FUER PRAKTISCHE CHEMIE, LEIPZIG, DE, vol. 326, no. 4, 1984, pages 622-632, XP000646969 ISSN: 0021-8383 Compound III | 1-13 |
| A | SCHWETLICK, KLAUS ET AL: "Reaktionen trivalenter Phosphorverbindungen mit tert-Butoxylradikalen" ZEITSCHRIFT FUER CHEMIE, vol. 26, no. 10, 1986, pages 360-366, XP001018820 ISSN: 0044-2402 page 361, Compound III | 1-13 |
| A | RUZAEVA, M. I. ET AL: "Synthesis and chemical specifics of bicyclopophosphites and bicyclopophosphoramidites derived from anthracene-1,4,9,10-tetraol" RUSSIAN JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY, vol. 70, no. 9, 2000, pages 1363-1367, XP001029356 ISSN: 1070-3632 the whole document | 1-13 |
| A | NIFANT'EV, E. E. ET AL: "Synthesis and investigation of 1,8- and 1,2-naphthylene phosphites" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY OF THE USSR, vol. 51, no. 7, 1981, pages 1295-1299, XP001029125 ISSN: 0022-1279 the whole document | 1-13 |

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/06968

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | NIFANT'EV, E. E. ET AL: "Synthesis of 1,8-naphthylene phosphites" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY OF THE USSR, 49(10), 2390 , vol. 49, no. 10, 1979, page 2109 XP001029122 ISSN: 0022-1279 the whole document | 1-13 |
| A | KOENIG, T. ET AL: "Phosphororganische Antioxidanten. X. Über die hydroperoxidzersetzende Wirkung von Phosphiten, Phosphoniten und Thiophosphiten" JOURNAL FUER PRAKTISCHE CHEMIE, vol. 331, no. 6, 1989, pages 913-922, XP001029735 ISSN: 0021-8383 Compound VI | 1-13 |
| A | VOROPAI, L. M. ET AL: "2,3-Naphthylene phosphites" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY OF THE USSR, vol. 55, no. 1, 1985, pages 55-62, XP001029750 ISSN: 0022-1279 page 59 -page 61 | 1-13 |
| A | RUEGER, C. ET AL: "Phosphororganische Antioxidanten. VI. Einfluss cyclischer Phosphite auf die radikalisch initiierte Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Polymeren" ACTA POLYMERICA, vol. 37, no. 7, 1986, pages 435-438, XP001029738 ISSN: 0323-7648 Compound VI | 1-13 |
| A | SCHWETLICK, K. ET AL: "Chain-breaking antioxidant activity of phosphite esters" POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, vol. 15, no. 2, 1986, pages 97-108, XP001029355 ISSN: 0141-3910 Compound VI | 1-13 |
| A | EP 0 577 042 A (UNION CARBIDE COATINGS SERVICE) 5 January 1994 (1994-01-05) the whole document | 1-13 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/06968

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0577042 | A | 05-01-1994 | US 5312996 A | 17-05-1994 |
| | | | AU 4153193 A | 06-01-1994 |
| | | | BR 9302680 A | 08-02-1994 |
| | | | CA 2099339 A1 | 30-12-1993 |
| | | | CN 1087078 A | 25-05-1994 |
| | | | EP 0577042 A1 | 05-01-1994 |
| | | | JP 2599683 B2 | 09-04-1997 |
| | | | JP 6184036 A | 05-07-1994 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ionales Aktenzeichen

PLI/EP 01/06968

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F9/6574 C07F9/144 C07F9/143 C07F9/142 C07F9/145

Nach der internationalen Patenklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | KADYROV R ET AL: "New carbohydrate bisphosphites as chiral ligands" TETRAHEDRON: ASYMMETRY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 9, Nr. 2, 30. Januar 1998 (1998-01-30), Seiten 329-340, XP004131180 ISSN: 0957-4166 Verbindung 2c; Absätze 2.7.3 & 2.8 --- -/-- | 1-3, 5-7, 9-11 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Oktober 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/11/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Elliott, A

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | <p>KONIG T ET AL: "SYNTHESEN UND NMR-SPEKTREN PHOSPHORORGANISCHER ANTIOXIDANTIEN UND VERWANDTER VERBINDUNGEN"</p> <p>JOURNAL FUER PRAKTISCHE CHEMIE, CHEMIKER ZEITUNG, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, Bd. 334, Nr. 4, 1992, Seiten 333-349, XP000647405</p> <p>ISSN: 1436-9966</p> <p>Seite 336, Tabelle 1; Seite 344, Tabelle 2; Seite 346, Tabelle 3</p> | 1-13 |
| A | <p>RUEGER C ET AL: "KINETIK UND MECHANISMUS DER CUMYLHYDROPEROXIDZERSETZUNG DURCH CYCLISCHE PHOSPHITE"</p> <p>JOURNAL FUER PRAKTISCHE CHEMIE, LEIPZIG, DE, Bd. 326, Nr. 4, 1984, Seiten 622-632, XP000646969</p> <p>ISSN: 0021-8383</p> <p>Verbindung III</p> | 1-13 |
| A | <p>SCHWETLICK, KLAUS ET AL: "Reaktionen trivalenter Phosphorverbindungen mit tert-Butoxylradikalen"</p> <p>ZEITSCHRIFT FUER CHEMIE, Bd. 26, Nr. 10, 1986, Seiten 360-366, XP001018820</p> <p>ISSN: 0044-2402</p> <p>Seite 361, Verbindung III</p> | 1-13 |
| A | <p>RUZAEVA, M. I. ET AL: "Synthesis and chemical specifics of bicyclopophosphites and bicyclopophosphoramidites derived from anthracene-1,4,9,10-tetraol"</p> <p>RUSSIAN JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY, Bd. 70, Nr. 9, 2000, Seiten 1363-1367, XP001029356</p> <p>ISSN: 1070-3632</p> <p>das ganze Dokument</p> | 1-13 |
| A | <p>NIFANT'EV, E. E. ET AL: "Synthesis and investigation of 1,8- and 1,2-naphthylene phosphites"</p> <p>JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY OF THE USSR, Bd. 51, Nr. 7, 1981, Seiten 1295-1299, XP001029125</p> <p>ISSN: 0022-1279</p> <p>das ganze Dokument</p> | 1-13 |

-/-

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | <p>NIFANT'EV, E. E. ET AL: "Synthesis of 1,8-naphthylene phosphites" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY OF THE USSR, 49(10), 2390 , Bd. 49, Nr. 10, 1979, Seite 2109 XP001029122 ISSN: 0022-1279 das ganze Dokument</p> | 1-13 |
| A | <p>KOENIG, T. ET AL: "Phosphororganische Antioxidanten. X. Über die hydroperoxidzersetzende Wirkung von Phosphiten, Phosphoniten und Thiophosphiten" JOURNAL FUER PRAKTISCHE CHEMIE, Bd. 331, Nr. 6, 1989, Seiten 913-922, XP001029735 ISSN: 0021-8383 Verbindung VI</p> | 1-13 |
| A | <p>VOROPAI, L. M. ET AL: "2,3-Naphthylene phosphites" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY OF THE USSR, Bd. 55, Nr. 1, 1985, Seiten 55-62, XP001029750 ISSN: 0022-1279 Seite 59 -Seite 61</p> | 1-13 |
| A | <p>RUEGER, C. ET AL: "Phosphororganische Antioxidanten. VI. Einfluss cyclischer Phosphite auf die radikalisch initiierte Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Polymeren" ACTA POLYMERICA, Bd. 37, Nr. 7, 1986, Seiten 435-438, XP001029738 ISSN: 0323-7648 Verbindung VI</p> | 1-13 |
| A | <p>SCHWETLICK, K. ET AL: "Chain-breaking antioxidant activity of phosphite esters" POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, Bd. 15, Nr. 2, 1986, Seiten 97-108, XP001029355 ISSN: 0141-3910 Verbindung VI</p> | 1-13 |
| A | <p>EP 0 577 042 A (UNION CARBIDE COATINGS SERVICE) 5. Januar 1994 (1994-01-05) das ganze Dokument</p> | 1-13 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu V

, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06968

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0577042 A | 05-01-1994 | US 5312996 A | 17-05-1994 |
| | | AU 4153193 A | 06-01-1994 |
| | | BR 9302680 A | 08-02-1994 |
| | | CA 2099339 A1 | 30-12-1993 |
| | | CN 1087078 A | 25-05-1994 |
| | | EP 0577042 A1 | 05-01-1994 |
| | | JP 2599683 B2 | 09-04-1997 |
| | | JP 6184036 A | 05-07-1994 |